ANALISI CHIMICA DELL'ACQUA MINERALE SULFUREA DETTA LA PUZZOLENTE...

Giuseppe Orosi



ANALISI CHIMICA

DELL'

ACQUA MINERALE SULFUREA

DETTA

LA PUZZOLENTE

del Sig.

GIUSEPPE OROSI

Direttore della Farmacia dei RR. Spedali di Livorno



Quest' acqua, della quale io pure sono stato invitato ad esaminare la natura, e la quantità dei componenti, quanto ai caratteri fisici non differisce dall' aspetto di tutte le acque sulfuree in generale. — La sua superficie ovunque ella si rallenta nel moto, e si raccoglie, offre una crosta biancastra la quale appare costituita di zolfo, solfato, e carbonato di calce.—Non ho trovato in essa, anco operando sopra notabili quantità di materia, che tracce quasi impercettibili di magnesia in proporzione degli altri principii.

Nel cratère dal quale scorrendo per un canale sotterraneo, versasi l' acqua nelle caldaje dello stabilimento vicino, possono di tratto in tratto, e raramente nella stagione invernale, osservarsi delle bolle gassose che traversano gorgoglian-

do l' acqua ivi raccolta. Esaminato, quel gas mi apparve costituito di Gas carbonico in copia

Gas solfido-idrico

Azoto , etc.

All' acido carbonico svolto, ed al gas idrogeno solforato scomposto in seno dell' acqua stessa , debbonsi riferire la crosta calcarea e lo zolfo, che in special modo costituiscono il velo salino summentovato.

La temperatura dell' acqua non è sensibilmente diversa da quella dell' aria atmosferica ambiente. — Laonde non può dirsi naturalmente termale.

Il letto sul quale scorreva già un tempo la *Puzzolente* , era argilloso ; ma l' acqua vi avea determinato un deposito , ove apparivano avanzi d' ordine organico, zolfo, e carbonato di calce.

Ho sempre raccolto l' acqua immergendovi una boccia di nota capacità , la quale chiudeva ermeticamente , e trasportava capovolta in acqua dell'istessa natura al laboratorio.

Osservata traverso il vaso di cristallo in cui è contenuta, l' acqua della Puzzolente appare leggermente opalina. L' odore che manda è quello del solfido idrico onde agevolmente è caratterizzata.

Esposta per certo tempo in vaso aperto all'aria atmosferica , per l' effetto d' una spontanea evaporazione , copresi a poco a poco di una pellicola biancastra , e quindi più non diffonde odore d' idrogeno solforato.

Sulla superficie delle polveri e dei solidi immersi, appajono in breve tempo numerose bolle gassose, costituite principalmente di gas carbonico.

Esposta all' azione anco di un leggiero calore in vaso

aperto ed a gran superficie , non tarda ad offerire lo strato salino summentovato. La crosta suddetta fa effervescenza con gli acidi , ed è carbonato di calce.

Agitata violentemente in un tubo di vetro, o altrimenti, svolge immantinente una notabile quantità di bolle gassose. Gli acidi concentrati v' inducono il medesimo effetto.

I reagenti presto vi dimostrano successivamente

lo zolfo
l' acido solforico
il cloro
la calce
la magnesia;

e nell' acqua ridotta ad un $^1/_{100}$ del primitivo volume, tra quei sali che rimangono sciolti, la potassa, mercè l' acido nitropicrico , ed il cloruro platinico ; — il ferro, mediante il solfocianuro potassico etc.

Una porzione del residuo salino fornitomi dall' evaporazione lenta di larga quantità d' acqua, posto novellamente in acqua stillata , ed abbandonato per molto tempo a se stesso, offre tra i sali non sciolti una grossa pellicola, simile per la consistenza e l' aspetto ad una cotenna animale. — Esistono adunque nell' acqua della Puzzolente sostanze di origine organica , la importanza chimica delle quali rispetto alla coesistenza degli altri principii d' ordine minerale , debbe per avventura essere considerata.

Ho ricercato invano l' iodio in quest' acqua, trattandone una larga quantità con carbonato sodico , evaporando , ed il residuo trattando in soluzione concentrata, con acido nitrico e carta inamidata , oltre la nota prova del cloro sciolto nell'acqua.

Abbandonata una certa quantità di essa allo stato normale in vaso aperto ne trovai quindi il peso specifico a 12 centig:=1,0028.

Acido carbonico.

1000 grammi acqua (a) introdotta accuratamente in un matraccio munito del tubo a gas, fu scaldata dolcemente e quindi mantenuta in ebullizione finchè la metà del liquido circa si fosse già ridotta in vapore.—Il gas svolto, mediante un tubo ricurvo fu fatto passare in una soluzione di cloruro di calcio fortemente ammoniacale.—Dopo ciò, il vaso a cloruro di calcio fu chiuso ermeticamente, e posto in quiete onde si deponesse il carbonato di calce formato.—Il liquido rimasto nel matraccio, offre un deposito perfettamente solubile in acido cloroidrico, e rappresenta assai da vicino tutto il carbonato di calce di un chilogrammo d' acqua. — Riunito, è sciolto, come già dissi, in acido cloroidrico; affondo nel liquore cloruro ammonico, e quindi ossalato potassico.—L'ossalato di calce fornisce poi

Carbonato di calce grammi 0,4630

Il carbonato di calce deposto dal cloruro, è separato dal liquido mediante un sifone, ed al liquido tolto sostituito acqua stillata e precedentemente bollita;—deposto novellamente, raccolto, lavato, e calcinato, pesa grammi 0,7820

differenza — Carbonato calcico 0,3190

d' onde Acido carbonico libero 0,1394

Centimetri cubici . . . 70,411

a 0 centigr. e 0,76 pressione barom.

(a) 1000 grammi=Onc: 35,34. Peso toscano.

DELL' ACQUA PUZZOLENTE

Gas solfido idrico.

L'acqua della Puzzolente contiene siccome appare una notabile quantità di gas solfido idrico.—Mantenuta in ebullizione per breve tempo, in un matraccio munito d' un tubo per l' uscita dei gas come nella precedente esperienza, oltre il gas che si svolge ed intorbida le soluzioni di argento di piombo e di rame, il liquido istesso mediante l' affusione del nitrato d' argento, fornisce un precipitato di cloruro e solfuro, il quale indica or più or meno, sempre la persistenza d' alcune tracce di zolfo.—La quantità poi di esso è si minima in quest' ultimo caso, che non vale esperienza a determinarla.—Per la qual cosa, e per altre molte che lascio per amore di brevità, io credo che il contenuto zolfo esista nell' acqua della Puzzolente, in special modo allo stato di gas libero e non di solfuro.

Mediante la polvere d' argento ed una agitazione prolungata, si perviene finalmente a togliere affatto l' odore a quest' acqua—Il nitrato d' argento ammoniacale non v' induce poscia, nè colorazione, nè precipitato.

Non ho seguito per determinare il gas solfido idrico di quest' acqua, il modo proposto già da Dupasquier, come quello che oggi è riconosciuto alquanto inesatto dalla maggior parte dei chimici.

É noto infatti che l' iodio agisce sull' alcool in guisa da formare un composto $H^2 J^4$ del quale solamente J^2 esercita un azione scomponente sull' idrogeno solforato.

Alla sorgente medesima, ho versato in un chilogrammo d' acqua con molta cura raccolta, un eccesso di nitrato d' ar-

gento—Il liquido abbandonato a se stesso fornisce un misto di cloruro e solfuro argentico assai scuro—Riserbando a più speciale esperienza la esatta determinazione del cloro, non peso il precipitato, il quale raccolto sopra piccolo filtro pesato, asciutto, e ripetutamente quindi trattato con forte soluzione ammoniacale lascia

Solfuro d' argento	gr. 0,1919
Solfo contenuto . . .	0,0248
Solfido idrico . . .	0,0263
equivalente a centimetri cubici . . .	17, 18

0 temp: — 0,76 Pressione barom.

Altri 1000 grammi d'acqua portata in vaso aperto ad una temperatura di gradi 36 centigr: e così mantenuta per 40 minuti fornisce trattata come prima

Solfuro . . .	gr. 0,1650
Solfo	0,0213
Solfido idrico . .	0,0225
=centimetri cubici . . .	14, 70

Dalle quali esperienze è dato inferire, che può scaldarsi quest' acqua al punto che convenga alle mediche indicazioni senza notabile differenza, purchè sieno osservate le condizioni seguenti.

1.° temperatura non molto superiore a quella termale

2.° minima evaporazione

3.° celerità del riscaldamento.

SOSTANZE FISSE

Se si evapori l' acqua della Puzzolente a secchezza, il residuo salino manda, scaldato forte, passeggiero odore di zolfo, quindi d' acido cloro-idrico, e poi di sostanza organica che si scompone.

§ I.

1848,40 grammi d' acqua sono stati evaporati, sempre a bagnomaria in capsula di porcellana, e non a secchezza — Del solfato di calce cristallizzato si depone abbondantemente in seno del liquido—Tratto il residuo umido con poca acqua stillata, e lo separo così in due porzioni, solubili ed insolubili—Scaldo, e calcino il residuo insolubile (A) che pesa grammi 3,6995.

Il residuo solubile (B) è del pari diligentemente ridotto a secchezza, finchè tre successivi pesati coincidano insieme—La massa salina è gr. 2,3152

Totale di grammi 1848,40 acqua — Sali gr. 6,0147 non comprese le materie organiche, ed il poco acido carbonico svolto calcinando il residuo (A)

§ II.

Il residuo degli insolubili grammi 3,6995 posto in crogiuolo di platino è trattato con acido azotico puro, aggiunto poco a poco finchè cessi l' effervescenza — Il crogiuolo coperto di una piastra di vetro tersissima, è quindi scaldato

gradatamente ed il fuoco spinto poi fino a cessazione completa dei vapori nitrosi—La piastra di vetro sovrapposta non offre traccia indicante tra i carbonati terrosi la esistenza di fluoruro di calcio.

§ III.

Il residuo è quindi novellamente trattato con acido nitrico, lasciato per poco a se stesso, quindi con acqua ripreso quanto era solubile—Quel che rimane consta di solfato di calce e silice dei quali in appresso (residuo C).

§ IV.

Il liquore nitrico dei carbonati offre per l'aggiunta dell'ammoniaca, un precipitate fioccoso ocraceo il quale rapidamente raccolto sopra d'un filtro, è quindi con acido cloroidrico sciolto—Nel liquido, affondo ammoniaca dopo avere aggiunto cloroidrato ammonico sciolto—L'ammoniaca determina un precipitato rossastro il quale fortemente seccato dà

	Sesquiossido di ferro	gr. 0,0303
onde—	Protossido	0,0215
	Carbonato	0,0347

§ V.

Il liquore che diè il ferro, non mostra di contenere magnesia; nè ho ricercato l'allumina nello scarso precipitato di ferro ritrovato tra i carbonati.

§ VI.

Il liquore nitrico dei carbonati, da cui fu già separato il ferro (IV) rappresenta condotti allo stato di nitrati, i carbonati terrosi contenuti nella Puzzolente.

In siffatto liquore l'aggiunta dell'ossalato potassico determina un abbondante precipitato; il quale raccolto, lavato, asciutto e diligentemente calcinato, è quindi a riprese trattato con carbonato ammonico in soluzione concentrata. Il carbonato di calce (n. 1) è poi trattato con acido cloroidrico, alla dissoluzione aggiunto in copia cloroidrato ammonico, quindi ossalato—Il precipitato trattato come prima dà

Carbonato di calce gram. 0,8379

§ VII.

Il liquido ammoniacale residuo della prima precipitazione dell' ossalato calcico, dà col fosfato di soda uno scarsissimo precipitato, il quale lavato e calcinato riducesi a grammi 0,0499

D'onde — Magnesia carbonata gr. 0,0189

§ VIII.

Il liquore che diè il 2.° Ossalato di calce, è scevro affatto di magnesia.

§ IX.

Cerco la stronziana nel carbonato di calce. Lo sciolgo in acido nitrico decomponendolo esattamente; evaporo a secchezza il nitrato ottenuto—il residuo in boccia smerigliata è ripreso con alcoole a 0,79 e poichè non ottengo residuo insolubile, escludo la presenza della stronziana tra i carbonati.

La scarsità dei precipitati di ferro ec. non mi concede la ricerca del manganese, e nè dell'acido fosforico che potrebbero per avventura esistere nell'acqua della Puzzolente.

§ X.

Quello che l'acido Nitrico e poscia l'acqua lasciò indisciolto degli insolubili (A) consta di solfato di calce e silice.

Il misto introdotto in matraccio, è quindi trattato con carbonato potassico in soluzione concentrata. Quel che rimane, raccolto, lavato ed asciutto, è carbonato di calce 2,0266
trattato con acido cloroidrico, sciogliesi, e lascia silice 0,0367

§ XI.

Il liquore separato dal carbonato calcico, offre per l'affusione del cloruro baritico.

Solfato Baritico calcinato	gr. 4,5888
= ad acido solforico . . .	1,5768
= a solfato di calce . . .	2,6969

§ XII.

Il liquido, precipitata la barite mediante acido solforico affuso, è filtrato, evaporato a secchezza, calcinato e quindi disciolto, lascia Silice grammi 0,1225

§ XIII.

Altri 1159, 89 grammi d' acqua, scomposto ogni solfato mediante cloruro baritico, quindi filtrata, evaporata a secchezza, calcinato il residuo, e poscia trattato con acqua ed acido cloroidrico offre Silice . . . . . gr. 0,1009
d'onde in grammi 1848,40 acqua, Silice . . 0,1607

Noi abbiamo dunque tra gli insolubili, Residuo (A)

grammi 1848,40 acqua	Carbonato di ferro	gr. 0,0347
	Carbonato di calce. .	0,8379
	Carbonato di magn. . .	0,0189
	Solfato di calce. . .	2,6969
	Silice.	0,1607
		gram. 3,7491

La differenza=0,049 tra il residuo primo (A) e la somma dei componenti che l' analisi offre, può bene essere attribuita ad acido carbonico dei carbonati, eliminato durante la calcinazione (§ 1).

I solubili — (*Residuo* B)

§ XIV.

Una porzione di sali solubili ottenuti già evaporando a parte a bagnomaria una certa quantità d'acqua della Puzzolente, abbandonata a se stessa all'aria libera, s'inumidisce. Seccata fortemente svolge allora acido cloroidrico. I reagenti vi palesano la esistenza dell'acido solforico, del cloro, della potassa, e della magnesia abbondante.

§ XV.

15. L'alcool a 0,83 scioglie qualche poco di essi, ed evaporato lascia un residuo che non contiene calce, e che va presto in deliquescenza. Desso contiene cloro e magnesia, oltre il cloruro di sodio.

Il residuo insolubile affatto nell'alcool, consta di solfati, e tra le basi l'ammoniaca ed il fosfato di soda, vi dimostrano tuttavia la magnesia.

§ XVI.

Grammi 1,5435 solubili, (b) sciolti in acqua stillata, danno mediante affusione d'acido cloroidrico, e quindi del cloruro baritico

(b) = Ai due terzi dei solubili di grammi 1848,40 acqua, detraendo la poca materia organica che lasciano ridisciogliendosi.

Solfato baritico . gr. 2,0751
d' onde—Acido solforico. . . 0,7129
in Grammi 2,3152 solubili Acido 1,0696

Se all' acido solforico grammi 1,0696 dei solubili, si aggiunge l' acido del solfato di calce (§ XI) = gr. 1,5768 abbiamo
Acido solforico di grammi 1848,40 acqua. . gr. 2,6464

§ XVII.

Operando direttamente sopra 339,52 Grammi d' acqua acidulata fortemente con acido azotico, ottiensi mediante cloruro baritico, deducendolo dal solfato, acido solforico gr. 0,4875 resultato che il calcolo mostra non dissimile dal precedente.

§ XVIII.

Il liquido (XVI) sbarazzato dal sale baritico impiegato in eccesso mediante acido solforico ivi affuso, è evaporato a secchezza, e lungamente poi calcinato. I solfati sciolti appresso in poca acqua, al liquido limpido aggiunto cloruro platinico in eccesso, quindi il misto dolcemente evaporato a secchezza; il residuo è ripreso con poca acqua che scioglie i solfati di soda e magnesia, oltre il cloruro platinico eccedente; — quel che rimane lavato con alcool diluto, e quindi seccato a 100 diè
Cloruro platinico potassico gr. 0,1102
equivalente a Potassa : 0,0210
e quindi in grammi 2,3152 solubili
Potassa 0,0313

§ XIX.

Altri grammi 0,7717 solubili, disciolti in acqua mista ad acido nitrico, quindi trattati con acetato argentico danno

Cloruro d'argento fuso . . gr. 0,4547

2,3152 solubili=Cloruro 1,3641

§ XX.

D' altronde grammi 339,520 acqua acidulata con acido azotico, diè col nitrato d'argento.

Cloruro fuso . . . . . gr. 0,2508

così, 339,52 : 0,2508 :: 1848,40 : 1,3661

d' onde—Cloro. 0,3366

§ XXI.

Vedemmo che la magnesia esisteva nell' acqua della Puzzolente tra i sali solubili in due stati , cioè di solfato e di cloruro. La qual cosa è dimostrata anco trattando una parte d' acqua, per esempio con 5 o 6 volte il suo volume d'alcool a 0,82. Lavato bene con alcool il precipitato abbondante che in essa per siffatta reazione si forma, trovasi la magnesia nel liquido alcoolico, sebbene non vi si ravvisino affatto solfati; e trovasi magnesia nel precipitato che determina l' alcool. E ciò sia detto ad onta della pretesa incompatibilità di siffatti due sali. Si può dimostrare con esperienze dirette, che nell'acqua ove sieno posti insieme cloruro di sodio anco eccedente e solfato magnesico, la scomposizione di quest' ulti-

mo è sempre incompleta. L' alcool trae, è vero, dal residuo che l' evaporazione fornisce, cloruro di magnesio, ma in quel che l' alcool non scioglie persistono insieme tuttavia solfato di magnesia, e cloruro di sodio. Tra due sali che sono solubili, e che per quello siamo assuefatti di credere delle affinità, noi diciamo che debbono mutuamente scomporsi, questo effetto si compie fino ad un certo punto soltanto, e quindi si arresta. Utilissimo oggetto di studio sarebbe quello che avesse per fine, determinare come stieno tra loro le quantità reciproche di due sali solubili che si fanno equilibrio in seno dell' acqua.

Ritornando all'analisi, ho lavato adunque, mediante l'alcool un' altra quantità di sali solubili ottenuti accuratamente, finchè l' alcool non manifestò più vestigio alcuno di sale magnesiaco.

Grammi 3,6416 solubili trattati sì fattamente, mi han dato mediante il carbonato di soda, nel residuo del liquido alcoolico disciolto,

	Magnesia	gr. 0,1225
Làonde in grammi 2,3152 solubili—	Magnesio. .	0,0475

§ XXII.

I sali residui del trattamento alcoolico, sciolti, danno poscia con ammoniaca e fosfato di soda.

	Fosfato calcinato	gr. 1,0657
quindi	Magnesia	0,3905
In grammi 2,3152 solubili—	Magnesia	0,2479

§ XXIII.

Resterebbe a parlare della materia organica sciolta nell' acqua della Puzzolente.—La determinazione di essa riesce difficilissima a farsi coi mezzi che possiede attualmente la scienza. La calcinazione è assolutamente inopportuna nel nostro caso, poichè si confonde nella perdita, l' acido cloroidrico che si forma in grazia del cloruro magnesico scomposto, e l' acido carbonico dei carbonati terrosi.

Se si tratti con alcool concentrato quest' acqua, e si separi quindi il residuo bianco insolubile in quel veicolo, la evaporazione d' esso non fornisce poi quantità di materia organica che sia valutabile.

D' altronde il precipitato indotto dall'affusione dell'alcool, si annera per l' effetto del fuoco.

Tra i sali solubili in acqua trovasi poca sostanza organica che rimane solubile anch' essa, e non può d'altra parte essere valutata, scomponendo il misto col fuoco; nè l' alcool, nè l'etere sciolgono a caldo quantità ponderabile di siffatta materia.

Evaporando l'acqua della Puzzolente osservai talora formarsi dei fiocchi di sostanza organica che divenivano insolubili e si precipitavano misti al solfato e carbonato di calce che si deponevano nella capsula.—Rivolsi quindi una più speciale attenzione a quel misto, il quale separato prima che l' evaporazione fosse completa, seccai bene e trattai poscia con alcool, e successivamente con etere i quali svaporati non mi lasciarono quindi residuo apprezzabile di sostanza organica.

Se si riscaldi in una stortina quel misto salino, esala zolfo visibilissimo, e quindi odore bituminoso.—Se, cessato lo svolgimento dello zolfo in modo completo, si pesa, e quindi si calcina quel che rimane moderatamente, hassi una perdita la quale, giudicando un poco arbitrariamente, sarebbe da attribuirsi a materia organica, distrutta ed eliminata dal fuoco.—Ma io lo ripeto; nessuna importanza ho inteso di annettere alla esatta determinazione di essa.

Operando sul prodotto della evaporazione di Lib. 13 acqua (4413,76 grammi) ho potuto approssimativamente calcolare la materia organica

gr. 0,3552

e quindi in grani 1848,40 acqua

sostanza organica 0,1484

Riassumendo qui i resultamenti analitici che precedono, e riferendoli ancora ad un chilogrammo d' acqua abbiamo

Acqua gram. 1000 a 0 cent: 0,76 press:

Gas acido carbonico .	gr. 0,1394	=	cent. cubici	70,41
Gas solfido idrico. . . .	0,0263	=	—	17,18
Idem dell' acqua scaldata a 36 centigradi . . .	0,0225	=	—	14,70

SOSTANZE FISSE

Secondo la più probabile combinazione.

	In 1848,40 acqua	In 1000 gram.
Carbonato di ferro	0,0347	0,0186
Carbonato di calce	0,8379	0,4533
Carbonato di magnesia	0,0189	0,0102
Solfato di calce	2,6969	1,4590
Silice	0,1607	0,0869
Solfato di potassa	0,0578	0,0312
Solfato di magnesia	0,7281	0,3939
Solfato di soda	1,0020	0,5428
Cloruro di magnesio	0,1803	0,0975
Cloruro di sodio	0,3376	0,1826
Sostanza organica approssimat.	0,1484	0,0802
	6,2033	3,3562

Io debbo aggiungere a quanto in quest' analisi è detto, che l' acqua della Puzzolente offre in gran copia sulla sua superficie, intorno alle pareti dei canali ove scorre, sul letto, e su i tronchi e le foglie cadute in essa o incontrate passando, la Glerina o Baregina. Siffatta Glerina raccolta sopra carta emporetica appare come una sostanza albuminosa, costituita da filamenti: spontaneamente seccata riducesi a volume scarsissimo; scaldata all' aria aperta, lo zolfo che copiosamente contiene s' infiamma, e rimane poi un carbone difficile a incinerarsi. Nè l' alcool, nè l' etere fanno gran prova sovr' essa: il residuo cinereo contiene solfato e carbonato di calce.

Io credo che molta di siffatta materia esista naturalmente sciolta nell' acqua della Puzzolente; infatti accennai già la produzione spontanea di una sostanza assai somigliante formatasi in seno dell' acqua stillata, ove per molto tempo era stato abbandonato un residuo di sali non calcinato. La teoria della formazione naturale delle acque a gas idrogeno solforato, è cosa fuor del proposito di questo scritto; e qui non sarebbe che la riproduzione d' idee che già son fatte patrimonio della scienza. Io mi limito a dire che considero l' acqua in questione come appartenente a quelle di seconda classe cioè, acqua nella quale in seno della terra, e in circostanze che non sono bene ancor manifeste, le sostanze organiche sciolte, o mescolate, operano lentamente la scomposizione dei solfati, e specialmente di quello di calce, onde formasi del gas solfido idrico che quindi si svolge sotto l' influenza dell' acido carbonico, abbondantemente ritenuto in soluzione nell' acqua medesima.

GIUSEPPE OROSI.

Marzo 1845.